








**Silica-coated metal oxide particles****Publication number:** EP1284277 (A1)**Publication date:** 2003-02-19**Inventor(s):** SCHUMACHER KAI DR [DE]; MANGOLD HELMUT DR [DE]; HASENZAHN STEFFEN DR [DE]; ALFF HARALD [DE]**Applicant(s):** DEGUSSA [DE]**Classification:****- international:** A61K8/00; A61K8/11; A61K8/25; A61K8/29; A61Q17/04; C01B13/14; C01B33/12; C01G23/04; C09C1/36; C09C3/06; C09K3/14; A61K8/00; A61K8/11; A61K8/19; A61Q17/04; C01B13/14; C01B33/00; C01G23/00; C09C1/36; C09C3/06; C09K3/14; (IPC1-7): C09C3/06; A61K7/42; C09C1/36; C09K3/14**- European:** A61K8/11C; A61K8/25; A61K8/29; A61Q17/04; C09C1/36D6B; C09C3/06B; C09K3/14C**Application number:** EP20010119108 20010808**Priority number(s):** EP20010119108 20010808**Also published as:** EP1284277 (B1) US2003104198 (A1) US6773814 (B2) JP2003119006 (A) ES2225366 (T3)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** EP0988853 (A1) EP0908494 (A2) EP1078957 (A1) JP10297914 (A)**Abstract of EP 1284277 (A1)**

Particles with a metal oxide core and a silicon dioxide shell have a lower structure as defined by the lack of an end-point in dibutyl phthalate absorption. An Independent claim is included for production of the particles involving use of an optionally halogenated alkoxysilane.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 284 277 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
19.02.2003 Patentblatt 2003/08

(51) Int Cl.7: **C09C 3/06**, C09C 1/36,  
A61K 7/42, C09K 3/14

(21) Anmeldenummer: 01119108.7

(22) Anmeldetag: 08.08.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schumacher, Kai Dr.**  
**65719 Hofheim (DE)**  
• **Mangold, Helmut Dr.**  
**63517 Rodenbach (DE)**  
• **Hasenzahl, Steffen Dr.**  
**63477 Maintal (DE)**  
• **Alff, Harald**  
**63796 Kahl (DE)**

(54) **Mit Siliziumdioxid umhüllte Metalloxidpartikel**

(57) Mit Siliziumdioxid umhüllte Metalloxidpartikel mit niedriger Struktur. Sie werden hergestellt, indem eine in Wasser gelöste Base unter Rühren zu einer Dispersion bestehend aus einem Metalloxid, mindestens einer Verbindung des Art  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , und Wasser gegeben wird, das Reaktionsprodukt abgetrennt, gegeben-

nenfalls mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die mit Siliziumdioxid umhüllten Metalloxidpartikel können in Sonnenschutzmitteln und in CMP-Anwendungen Verwendung finden.

EP 1 284 277 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft mit Siliziumdioxid umhüllte Metalloxidpartikel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Metalloxide wie Titandioxid oder Zinkoxid finden weite Verbreitung in Sonnenschutzmitteln. Ihre Wirkung beruht im wesentlichen auf Reflexion, Streuung und Absorption der schädigenden UV-Strahlung und hängt wesentlich von der Primärpartikelgröße der Metalloxide ab.

[0003] Nachteilig bei Metalloxiden wie Titandioxid oder Zinkoxid ist ihre photokatalytische Aktivität, durch die Reaktionen ausgelöst werden, die zu Veränderungen von Bestandteilen eines Sonnenschutzmittels führen können.

[0004] Es wird versucht die photokatalytische Aktivität dieser Metalloxide zu verringern ohne die UV-abschirmenden Eigenschaften zu reduzieren, indem man sie zum Beispiel mit einer Hülle umgibt.

[0005] EP-A-0988 853 beschreibt mit Siliziumdioxid umhüllte Metalloxidpartikel, sowie deren Herstellung und Verwendung als Bestandteil in Sonnenschutzmitteln. Nachteilig hierbei ist, dass diese umhüllten Metalloxidpartikel eine niedrige Oberflächenfunktionalität und einen starken Verwachsungsgrad der Partikel aufweisen. Dadurch wird zum einen das Einarbeiten der Partikel in eine kosmetische Formulierung erschwert, zum anderen ist deren Stabilität bezüglich Sedimentation eingeschränkt. Ferner ist auch nachteilig, dass bei der Herstellung dieser Partikel neben Wasser ein organisches Lösungsmittel zwingend notwendig ist, damit sich eine Hülle ausbilden kann. Diese Lösungsmittel, gemäß EP-A-0 988 853 bevorzugt mit Wasser mischbar, verursachen neben höheren sicherheitstechnischen Vorkehrungen auch einen großen wirtschaftlichen Aufwand um die Lösungsmittel nach Reaktion wieder vom Wasser zu trennen und/oder zu entsorgen. Schliesslich können nach EP-A-0988853 nur Tetraalkoxysilane eingesetzt werden, während zum Beispiel halogensubstituierte Silane explizit ausgeschlossen werden.

[0006] Es bestand somit die Aufgabe umhüllte Metalloxidpartikel bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden. Insbesondere sollen sie sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten lassen, in diesen stabil sein und eine geringe photokatalytische Aktivität aufweisen.

[0007] Eine weitere Aufgabe ist es ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet, insbesondere sollen die Verwendung organischer Lösungsmittel und die Einschränkung der Einsatzstoffe auf Seiten der Siliziumdioxid-Vorläufer auf nur eine Verbindungsklasse vermieden werden.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind umhüllte Oxidpartikel, bestehend aus einem Kern aus einem Metalloxid und einer den Kern umgebenden Hülle aus Siliziumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass die umhüllten Oxidpartikel eine niedrige Struktur, definiert durch einen fehlenden Endpunkt bei der Dibutylphthalatabsorption, aufweisen.

[0009] Unter Struktur ist der Verwachsungsgrad der Teilchen zu verstehen, der durch die DBP-Absorption (Dibutylphthalatabsorption) gemessen werden kann. Die niedrige Struktur äußert sich darin, dass kein Endpunkt in der DBP-Absorption zu erkennen ist und bedeutet einen geringen Verwachsungsgrad der Teilchen. Bei der DBP-Absorption wird die Kraftaufnahme, beziehungsweise das Drehmoment (in Nm), der rotierenden Schaufeln des DBP-Meßgerätes bei Zugabe definierter Mengen von DBP, vergleichbar einer Titration, gemessen. Dabei ergibt sich für Metalloxide (zum Beispiel Titandioxid oder Siliziumdioxid, Abb. 1A) ein scharf ausgeprägtes Maximum mit einem anschließenden Abfall bei einer bestimmten Zugabe von DBP. Bei den erfindungsgemäßen Partikeln ist ein Maximum mit anschließendem Abfall nicht zu erkennen, so dass das Gerät keinen Endpunkt ermitteln kann (Abb. 1B).

[0010] Die niedrige Struktur der erfindungsgemäßen Partikel ist auch den TEM-Aufnahmen zu entnehmen (Abb. 2A). Die nach EP-A-0 988 853 hergestellten Partikel sind deutlich stärker aggregiert (Abb. 2B).

[0011] Die erfindungsgemäßen Partikel weisen bevorzugt eine photokatalytische Aktivität von weniger als  $0,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  auf. Die Aktivität wird bestimmt durch die Oxidation von 2-Propanol zu Aceton durch Bestrahlung mit UV-Licht. Das Ergebnis wird angegeben als Bildungsgeschwindigkeit des Acetons in Form einer Geschwindigkeitskonstanten. Grundlage der Messung ist die von Robert Rudham in "The Chemistry of Physical Sunscreen Materials" (Review derived from a presentation made at the FDA Workshop on the Photochemistry and Photobiology of Sunscreens, Washington, September 19-20, 1996) veröffentlichte Methode. Durch diese niedrige photokatalytische Aktivität können die erfindungsgemäßen Oxidpartikel idealerweise in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden.

[0012] Die BET-Oberfläche, bestimmt nach DIN 66131, der erfindungsgemäßen Partikel kann in einem weiten Bereich zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g variiert werden. Gewöhnlich liegt die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Partikel über der, der zugrunde liegenden Kerne. Bei veränderten Herstellbedingungen kann sie jedoch gegebenenfalls auch kleiner als die der eingesetzten Kerne sein. Bevorzugt jedoch liegt die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Partikel über der der zugrundeliegenden Kerne.

[0013] Die primäre Partikelgröße der umhüllten Oxidpartikel kann zwischen 2 und 100 nm, bevorzugt zwischen 5 und 50 nm, liegen, und die sekundäre Partikelgröße kann zwischen 0,05 und 50 µm, bevorzugt zwischen 0,1 und 1 µm liegen. In diesen Bereichen zeigen die erfindungsgemäßen Partikel bei Verwendung in Sonnenschutzmitteln einen ausreichenden UV-Schutz und ein angenehmes Gefühl auf der Haut nach dem Auftragen.

[0014] Die Bestimmung dieser Partikelgrößen erfolgt nach DIN 53206.

[0015] Die Schichtdicke der Siliziumdioxidhülle der erfindungsgemäßen Metalloxidpartikel kann zwischen 0,5 und

25 nm variiert werden. In diesem Bereich zeigen die Partikel ausreichend hohe UV-Absorption, Reflexion und Streuung.  
 [0016] Metalloxide können Titandioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Eisenoxid, Ceroxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid sein. Die Herkunft der Metalloxide ist nicht limitiert. So können Metalloxide eingesetzt werden, die aus einem pyrogenen Prozess, einem Sol-Gel, einem Plasma-, einem Fällungsprozess, einem hydrothermalen Verfahren oder durch bergmännische Verfahren oder aus Kombinationen der vorgenannten Verfahren stammen.

[0017] Besonders bevorzugte Metalloxide sind die pyrogenen Metalloxide Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Zirkonoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid.

[0018] Unter chemischen Mischungen von pyrogenen Oxiden sind zum Beispiel solche zu verstehen, bei denen eine Komponente über ein Aerosol in den pyrogenen Prozess eingebracht wird, wie in EP-B-0 850 876 beschrieben. Es können auch beide Komponenten gleichzeitig verdampft und in die Mischkammer eines Brenners wie er zur Erzeugung von pyrogenen Oxiden Verwendung findet geleitet werden, wie dies zum Beispiel in EP-A-609 533 für Titan-Silizium-Mischoxid und Titan-Aluminium-Mischoxid oder EP-A-1 048 617 für Silizium-Aluminium-Mischoxid beschrieben ist. Es kann auch ein pyrogenes Metalloxid mit einem weiteren Metalloxid, das in einem nicht pyrogenen Prozeß auf das pyrogene Metalloxid aufgebracht wird, umhüllt oder teilweise umhüllt sein.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oxidpartikel. Dazu wird eine in Wasser gelöste Base unter Rühren zu einer Dispersion bestehend aus 1-80 Gew.-% eines Metalloxides, mindestens einer Verbindung der Art  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , wobei das molare Verhältnis  $X_nSi(OR)_{4-n}$  / Metalloxid je nach Schichtdicke der Siliziumdioxidhülle zwischen 0,1 und 25 liegt, und Wasser gegeben wird, das Reaktionsprodukt abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen und getrocknet wird.

[0020] Die Abtrennung des Reaktionsproduktes kann erfolgen durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Gewaschen werden kann mit Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln, wobei Wasser im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

[0021] Die erfindungsgemäßen Partikel können nach den, dem Fachmann bekannten, Methoden getrocknet werden. Eine Übersicht über verschiedene Trocknungsverfahren gibt Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B2, Unit Operations 1, Seiten 4-2 bis 4-35, 5. Auflage.

[0022] Weitere Verfahrensschritte können sich hieran anschließen, wie zum Beispiel Kalzination, Mahlverfahren, Granulationsverfahren, oder eine Dispergierung in geeigneten flüssigen Medien.

[0023] Die Temperatur bei der die Reaktion durchgeführt wird ist nicht kritisch, solange das Reaktionsmedium flüssig ist. Bevorzugt wird eine Reaktionstemperatur von 15 bis 30°C.

[0024] Die Menge an Base, die benötigt wird kann über einen weiten Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsmedium, variiert werden. Es wurde gefunden, dass eine Basenkonzentration von 1 bis 5 Gew.-% besonders vorteilhaft ist, da bei geringem Baseneinsatz eine rasche Bildung der erfindungsgemäßen Oxidpartikel stattfindet.

[0025] Als Base können Ammoniak, Hydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Tetraalkylammoniumhydroxid, Carbonate wie Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, organische Basen wie Amine, Pyridine, Aniline, Guanidin, Ammoniumsalze von Carbonsäuren wie Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Alkylammonium-Salze von Carbonsäuren wie Monomethylaminformiat, Dimethylaminformiat und deren Mischungen Verwendung finden.

[0026] Besonders bevorzugt sind Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat und Mischungen von zwei oder mehr Verbindungen hieraus.

[0027] Neben Basen können auch anorganische Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und organische Säuren wie Ameisen- oder Essigsäure eingesetzt werden um Siliziumdioxid aus der Siliziumdioxidquelle freizusetzen.

[0028] Metalloxide können Titandioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Eisenoxid, Ceroxid, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid sein. Die Herkunft der Metalloxide ist nicht limitiert. So können Metalloxide eingesetzt werden, die aus einem pyrogenen Prozess, einem Sol-Gel, einem Plasma-, einem Fällungsprozess, einem hydrothermalen Verfahren oder durch bergmännische Verfahren oder aus Kombinationen der vorgenannten Verfahren stammen.

[0029] Besonders bevorzugte Metalloxide sind die pyrogenen Metalloxide Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Zirkonoxid, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid, wobei wenigstens ein Metalloxid pygener Herkunft ist.

[0030] Als Verbindungen der Art  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , werden bevorzugt solche eingesetzt bei denen X=Halogen oder H,



R=H oder ein linearer oder ein verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und  $n = 0-4$  mit R ungleich H für  $n=4$ , sein kann. Besonders bevorzugt sind Tetraalkoxysilane und/oder deren Oligomere.

[0031] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass auf ein organisches Lösungsmittel verzichtet werden kann. Im Gegensatz zu dem in EP-A-0 988 853 beschriebenen Verfahren, bei dem ein organisches Lösungsmittel zwingend zur Ausbildung der Hülle erforderlich ist, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in rascher Reaktion Partikel mit vollständiger Hülle erhalten. Es konnte auch gezeigt werden, dass die so erhaltenen Partikel einheitlich sind, das heißt es wurden ausschließlich die erfindungsgemäßen Partikel nachgewiesen. Partikel, die ausschließlich aus Siliziumdioxid bestehen, entstanden durch das Zusammenwachsen der bei der Hydrolyse der Siliziumdioxidquelle gebildeten feinen  $\text{SiO}_2$ -Partikel konnten nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich besitzen die gemäß der Erfindung eingesetzten Metalloxide eine hohe Affinität zur Siliziumdioxidquelle.

[0032] Die erfindungsgemäßen Partikel weisen eine niedrige Struktur auf und sind daher leicht in kosmetische Formulierungen einzuarbeiten, die stabil gegen Sedimentation sind.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, die die erfindungsgemäßen Oxidpartikel in einem Anteil von 0,01 und 25 Gew.-% enthalten. Daneben kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel in Mischungen mit bekannten anorganischen UV-absorbierenden Pigmenten und/oder chemischen UV-Filtern eingesetzt werden.

[0034] Als bekannte UV-absorbierende Pigmente kommen in Betracht Titandioxide, Zinkoxide, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Siliziumdioxid, Silicate, Cerioxide, Zirkoniumoxide Bariumsulfat oder Gemische davon in Betracht.

[0035] Als chemische UV-Filter kommen alle dem Fachmann bekannten wasser- oder öllöslichen UVA- als auch UV-B-Filter in Frage, von denen exemplarisch, jedoch nicht limitierend Sulfonsäurederivate von Benzophenonen und Benzimidazolen Derivate des Dibenzoylmethans, Benzylidencampher und dessen Derivate, Derivate der Zimtsäure und deren Ester, oder Ester der Salizylsäure genannt seien.

[0036] Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können ferner die dem Fachmann bekannten Lösungsmittel wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, kosmetische Öle, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konsistenzregler wie Carbo-mere, Cellulosederivate, Xanthan-Gum, Wachse, Bentone, pyrogene Kieselsäuren und weitere in Kosmetika übliche Stoffe wie Vitamine, Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Parfums enthalten.

[0037] Typischerweise kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel als Emulsion (O/W, W/O oder multipel), wässriges oder wässrig-alkoholisches Gel oder Ölgel vorliegen, und in Form von Lotionen, Cremes, Milchsprays, Mousse, als Stift oder in anderen gebräuchlichen Formen angeboten werden.

[0038] Der allgemeine Aufbau von Sonnenschutzmitteln ist darüber hinaus in A. Domsch, "Die kosmetischen Präparate", Verlag für chemische Industrie (Hrsg. H. Ziolkowsky), 4. Aufl., 1992 oder N.J. Lowe und N.A. Shaat, Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, Marcel Dekker Inc., 1990 beschrieben.

[0039] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Oxidpartikel als UV-Filter, zur Herstellung von Dispersionen und Verwendung zum chemisch-mechanischen Polieren (CMP-Prozess).

#### Beispiele

[0040] Die Beispiele 1-6 werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Die Vergleichsbeispiele 1-3 werden in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, Ethanol, durchgeführt. Alle Beispiele beinhalten eine Trocknung des Produktes nach Filtration bei Raumtemperatur. Als Base wird eine 29 Gew.-% wässrige Ammoniaklösung eingesetzt.

[0041] Die analytischen Daten befinden sich in der den Beispielen nachfolgenden Tabelle.

[0042] Die Zusammensetzung von Kern und Hülle wird durch quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse, die Schichtdicke der Hülle aus den TEM-Aufnahmen erhalten. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131 und das Porenvolumen der Partikel nach DIN 66134. Die Hydroxylgruppendichte wird bestimmt nach der von J. Mathias und G. Wannemacher in Journal of Colloid and Interface Science 125 (1998) veröffentlichten Methode.

[0043] Die Dibutylphthalatabsorption wird gemessen mit einem Gerät RHEOCORD 90 der Fa. Haake, Karlsruhe. Hierzu werden 16 g der beschriebenen Metalloxide auf 0,001 g genau in eine Knetkammer eingefüllt, diese mit einem Deckel verschlossen und Dibutylphthalat über ein Loch im Deckel mit einer vorgegebenen Dosierate von 0,0667 ml/s eindosiert. Der Knetter wird mit einer Motordrehzahl von 125 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach Erreichen des Drehmomentmaximums wird der Knetter und die DBP-Dosierung automatisch abgeschaltet. Aus der verbrauchten Menge DBP und der eingewogenen Menge der Partikel wird die DBP-Absorption berechnet nach: DBP-Zahl (ml/100 g) = (Verbrauch DBP in ml / Einwaage Partikel in g) x 100.

[0044] Abb. 1A zeigt das typische Verhalten von pyrogenen Oxiden mit einem scharf ausgeprägten Maximum mit einem anschließenden Abfall bei einer bestimmten Zugabe von DBP. Abb. 1B zeigt das Verhalten der erfindungsgemäßen Partikel. Hier ist ein Anstieg des Drehmomentes mit anschließendem Abfall bei einer bestimmten Zugabe von DBP nicht zu erkennen. Das DBP-Gerät detektiert keinen Endpunkt.

[0045] Abb. 2A zeigt eine TEM-Aufnahme der erfindungsgemäßen Partikel gemäß Beispiel 1, Abb. 2B zeigt bei

gleicher Vergrößerung eine TEM-Aufnahme der Partikel, hergestellt gemäß Vergleichsbeispiel 1. Abb. 2A zeigt den deutlichen niedrigeren Verwachsungsgrad der erfindungsgemäßen Partikel.

[0046] Bei der Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wird die zu messende Probe in 2-Propanol suspendiert und 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird die Konzentration an gebildetem Aceton gemessen.

5 [0047] Ca. 250 mg (Genauigkeit 0,1 mg) der aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Partikel werden mit einem Ultra-Turrax-Rührer in 350 ml (275,1 g) 2-Propanol suspendiert. Diese Suspension wird mittels einer Pumpe über einen auf 24°C temperierten Kühler in einen zuvor mit Sauerstoff gespülten Photoreaktor aus Glas mit einer Strahlungsquelle gefördert.

10 [0048] Als Strahlungsquelle dient z.B. eine Hg-Mitteldruck-Tauchlampe vom Typ TQ718 (Heraeus) mit einer Leistung von 500 Watt. Ein Schutzrohr aus Borsilikatglas begrenzt die emittierte Strahlung auf Wellenlängen >300 nm. Die Strahlungsquelle ist außen von einem mit Wasser durchströmtem Kühlrohr umgeben.

[0049] Sauerstoff wird über einen Durchflußmesser in den Reaktor eindosiert. Mit dem Einschalten der Strahlungsquelle wird die Reaktion gestartet. Bei Reaktionsende wird sofort eine kleine Menge der Suspension entnommen, filtriert und mittels Gaschromatographie analysiert.

15

#### Beispiel 1:

[0050] 100 g pyrogenes Titandioxid (P25 von Degussa) werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 100 ml Tetraethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 min gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

20

#### Beispiel 2:

25 [0051] 100 g pyrogenes Titandioxid (P25 von Degussa) werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 200 ml Tetraethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 min gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

#### Beispiel 3:

30 [0052] 100 g pyrogenes Titandioxid (P25 von Degussa) werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 100 ml Tetramethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 min gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

#### Beispiel 4:

35 [0053] 100 g pyrogenes Titandioxid (P25 von Degussa) werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 1000 ml Tetraethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 min gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

#### Beispiel 5:

40 [0054] 100 g eines pyrogenen Titandioxides mit einer BET-Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 200 ml Tetraethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 Minuten gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

45

#### Beispiel 6:

50 [0055] 100 g mit 0,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiertes, pyrogenes Titandioxid (hergestellt nach DE-A-196 50 500) werden in 1 l Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 200 ml Tetraethoxysilan gegeben. Diese Mischung wird 15 Minuten gerührt, danach erfolgt die Zugabe von 30 ml Ammoniak. Nach 2-4 h Rühren bei 25°C wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

#### Vergleichsbeispiel 1:

55 [0056] 100 g pyrogenes Titandioxid (P25 von Degussa) werden in 1,5 l Ethanol und 100 ml Wasser dispergiert. Zu dieser Lösung werden 50 ml Ammoniak gegeben. Anschließend werden zu dieser Mischung 100 ml Tetraethoxysilan in 200 ml Ethanol langsam über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach 12 h wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

Vergleichsbeispiel 2:

[0057] 400 ml Wasser, 1388 ml Ethanol und 87 ml Ammoniak werden gemischt, anschließend werden darin 105 g Titandioxid dispergiert. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von 6 h 193 ml Tetraethoxyasilan in 24 ml Wasser und 156 ml Ethanol gegeben. Die Dispersion wird noch 12 h bei 25°C gealtert. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet.

Vergleichsbeispiel 3:

[0058] 106 ml Wasser, 480 ml Ethanol und 20 ml Ammoniak werden gemischt, anschließend werden darin 28 g Titandioxid dispergiert. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von 2 h 105 ml Tetraethoxysilan in 39,5 ml Wasser und 65,5 ml Ethanol gegeben. Die Dispersion wird noch 12 h gealtert bei 20°C. Das Produkt wird anschließend durch Filtration gewonnen und getrocknet.

Tabelle

Beispiel	Kern <sup>1</sup> [Gew. %]	Hülle <sup>2</sup> [Gew %]	Hülle <sup>2</sup> [nm]	DBP- Absorption [ml/100g]	k [10 <sup>-3</sup> mol kg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	BET- Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	OH- Dichte [OH/nm <sup>2</sup> ]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]
P25 <sup>3</sup>	99,5	-	-	96	0,68	50	23,2	-
1	88,1	11,7	2	kein Endpunkt	0,08	64	8,1	0,12
2	80,0	20	3-4	kein Endpunkt	0,10	80	4,4	0,16
3	85,7	14,3	3	kein Endpunkt	0,14	75	5,2	0,14
4	37,7	62,3	16-18	kein Endpunkt	0,09	63	4,9	0,15
5 <sup>4</sup>	63,7	36,2	7	kein Endpunkt	0,12	123	5,3	0,21
6 <sup>5</sup>	80,1	18,7	3-4	kein Endpunkt	0,16	77	6,2	0,15
Vergleichs- beispiel								
1	80,2	19,8	3	kA	0,28	40	-	0,08
2	68,1	31,9	10	kA	0,42	40	2,2	0,07
3	kA <sup>6</sup>	kA	3	kA	0,38	35	kA	0,06

<sup>1</sup> Kern: Beispiele 1 bis 4, alle Vergleichsbeispiele: TiO<sub>2</sub> mit ca. 50 m<sup>2</sup>/g BET;  
<sup>2</sup> Hülle: Beispiele 1,2, 4-6, alle Vergleichsbeispiele: SiO<sub>2</sub>-Quelle: Si(OEt)<sub>4</sub>,  
Beispiel 3: Si(OMe)<sub>4</sub>  
<sup>3</sup> P25: Pyrogenes Titandioxid, Degussa  
<sup>4</sup> TiO<sub>2</sub> mit ca. 100 m<sup>2</sup>/g  
<sup>5</sup> TiO<sub>2</sub> dotiert mit 0,1 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit ca. 50 m<sup>2</sup>/g BET  
<sup>6</sup> kA = keine Angabe



Sonnenschutzmittel

[0059] Mit nachfolgender Rezeptur wurde ein Sonnenschutzmittel mit 4 Gew.-% der erfindungsgemäßen Partikel nach Beispiel 2 hergestellt.

Phase	Bestandteil	Gew.-%
A	Isolan GI 34	3,0
	Rizinusöl	1,2
	Tegesoft OP	10,0
	Tegesoft Liquid	5,0
	Glycerin 86%	3,0
B	Paracera W80	1,8
	Isohexadecan	5,0
C	erfindungsgemäßer Partikel nach Beispiel 2	4,0
D	Magnesiumsulfat	0,5
	VE-Wasser	66,5

[0060] Phase A wird in einem Mischer auf 70°C erwärmt. Nach dem Aufschmelzen auf einer Magnetheizplatte bei 80°C wird Phase B zu Phase A gegeben. Die Phase C wird mit ca. 300 U/min und unter Vakuum in die Ölphase eingerührt. Phase D wird ebenfalls auf 70°C erwärmt und unter Vakuum der Mischung aus A-C zugefügt.

Patentansprüche

1. Umhüllte Oxidpartikel bestehend aus einem Kern aus einem Metalloxid und einer den Kern umgebenden Hülle aus Siliziumdioxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese eine niedrige Struktur, definiert durch einen fehlenden Endpunkt bei der Dibutylphtalatabsorption, aufweisen.
2. Oxidpartikel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** deren photokatalytische Aktivität, bestimmt durch die Oxidation von 2-Propanol zu Aceton, kleiner als  $0,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ist
3. Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die BET-Oberfläche zwischen 5 und  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt.
4. Oxidpartikel nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die primäre Partikelgröße zwischen 2 und 100 nm und die sekundäre Partikelgröße zwischen 0,05 und  $50 \mu\text{m}$  liegt.
5. Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der Siliziumdioxid-hülle zwischen 0,5 und 25 nm liegt.
6. Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide Titandioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Eisenoxid, Ceroxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid umfassen.
7. Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide pyrogenes Titandioxid, pyrogenes Zinkoxid, pyrogenes Zirkonoxid, pyrogenes Eisenoxid, pyrogenes Ceroxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide Siliziumdioxid, wobei in Mischungen wenigstens ein Metalloxid pygener Herkunft ist, umfassen.
8. Verfahren zur Herstellung der Oxidpartikel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine in Wasser gelöste Base unter Rühren zu einer Dispersion bestehend aus 1-80 Gew.-% eines Metalloxides, mindestens einer Verbindung des Art  $\text{X}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ , wobei das molare Verhältnis  $\text{X}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}/\text{Metalloxid}$  je nach

Schichtdicke der Siliziumdioxidhülle zwischen 0,1 und 25 liegt, und Wasser gegeben wird, das Reaktionsprodukt abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen und getrocknet wird.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide Titandioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Eisenoxid, Ceroxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Siliziumdioxid umfassen.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide pyrogenes, Titandioxid, pyrogenes Zinkoxid, pyrogenes Zirkonoxid, pyrogenes Eisenoxid, pyrogenes Ceroxid, sowie chemische Mischungen dieser Metalloxide untereinander, und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide mit Aluminiumoxid und/oder chemische Mischungen dieser Metalloxide Siliziumdioxid, wobei in Mischungen wenigstens ein Metalloxid pygener Herkunft ist, umfassen.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindungen des Art  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , solche mit  $X=$ Halogen,  $R=H$  oder ein linearer oder ein verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und  $n = 0-4$  mit  $R$  ungleich H für  $n=4$ , sein können.
- 20 12. Sonnenschutzmittel enthaltend die Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 7, mit einem Anteil zwischen 0,01 und 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Sonnenschutzmittels.
13. Verwendung der Oxidpartikel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als UV-Filter, zur Herstellung von Dispersionen und in Prozessen zum chemisch-mechanischen Polieren (CMP-Anwendung).

25

30

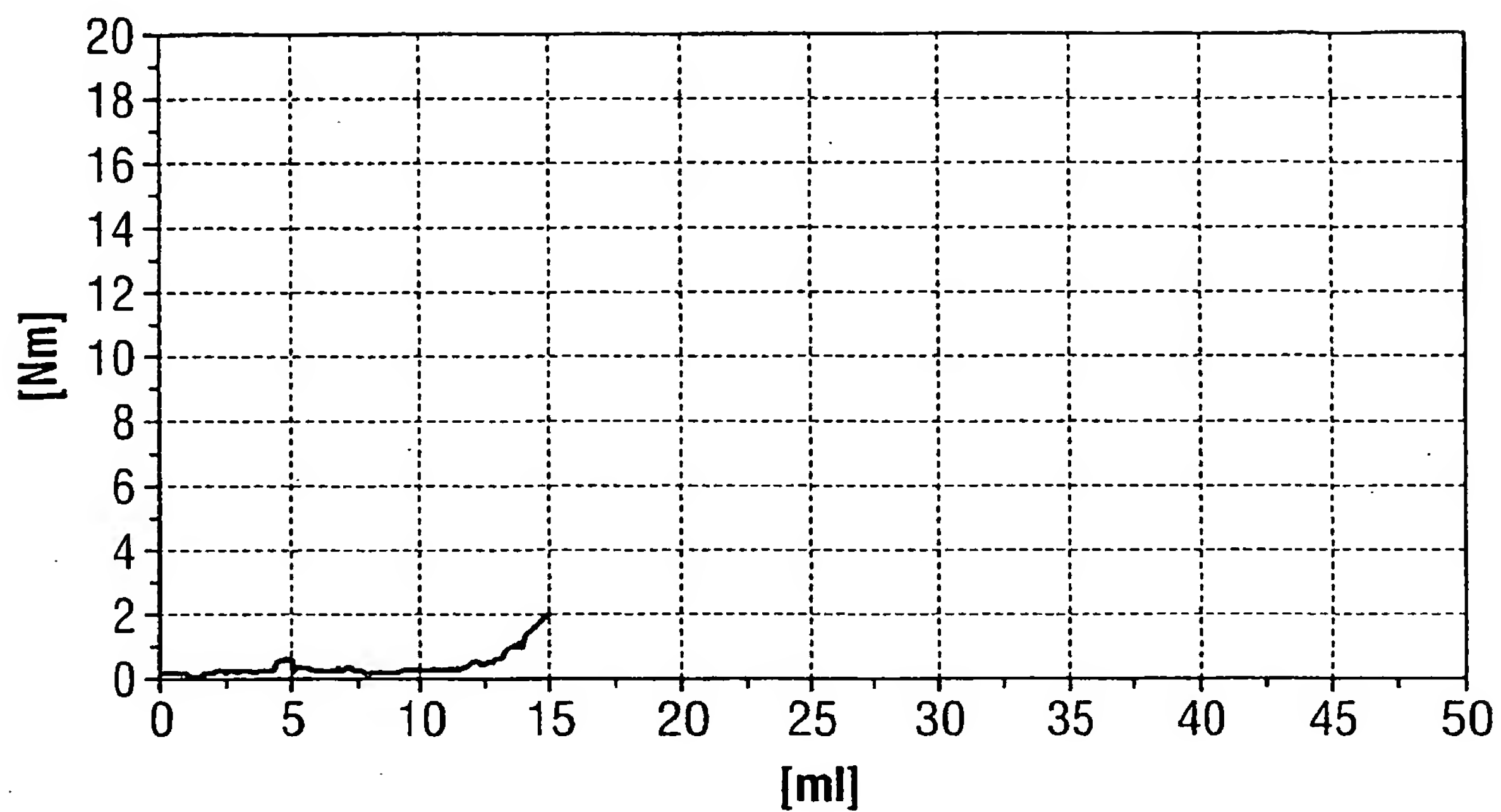
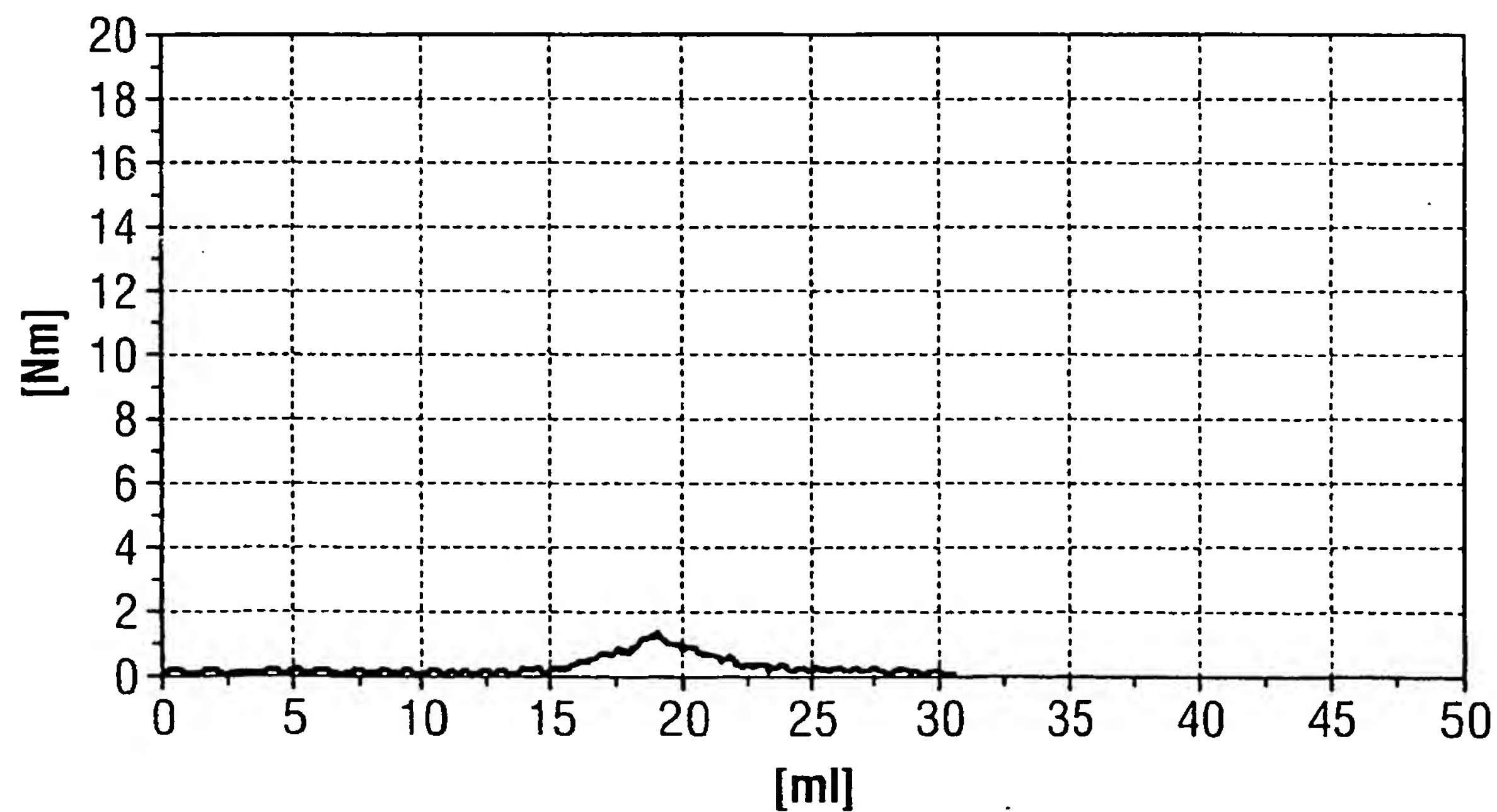
35

40

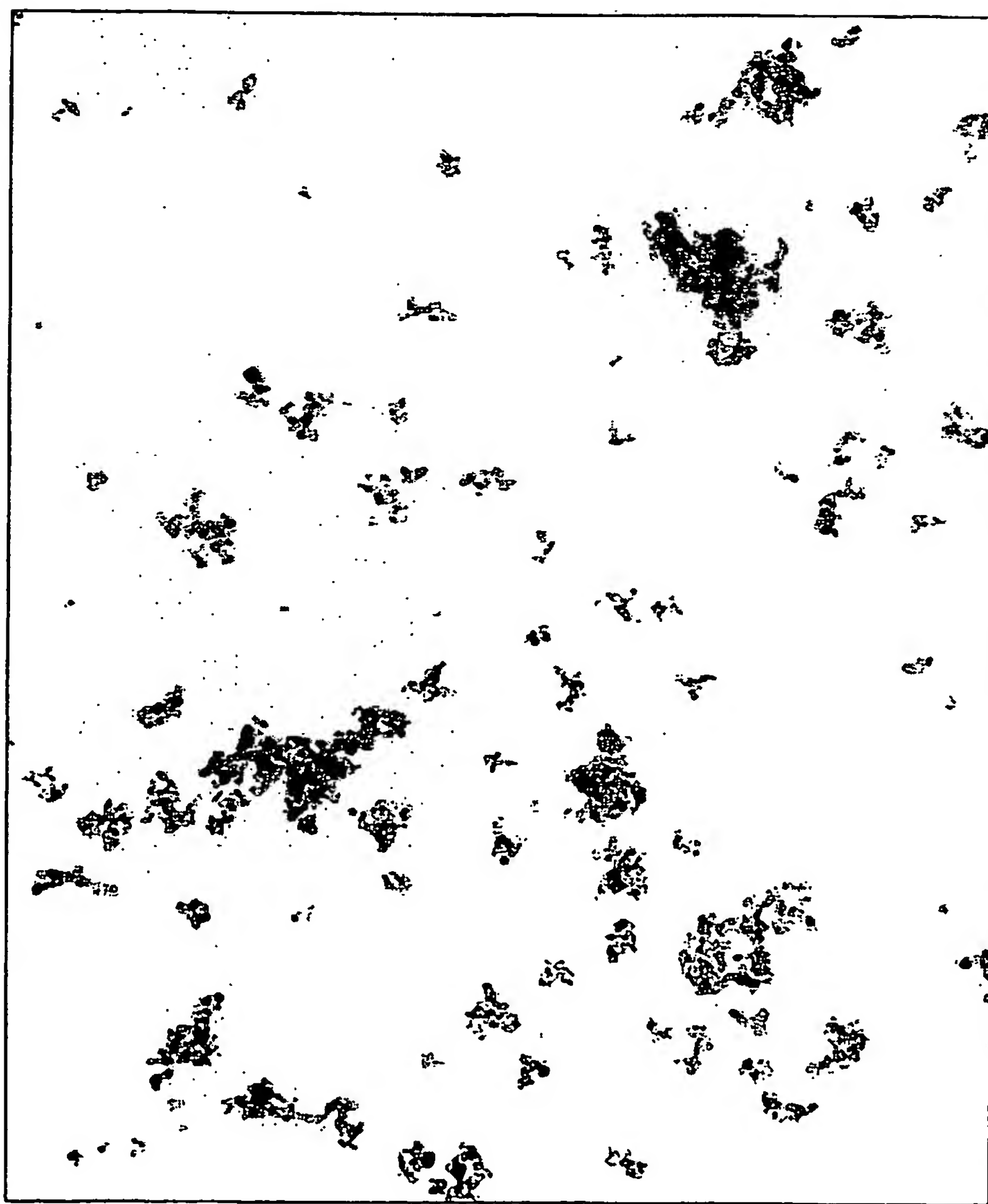
45

50

55

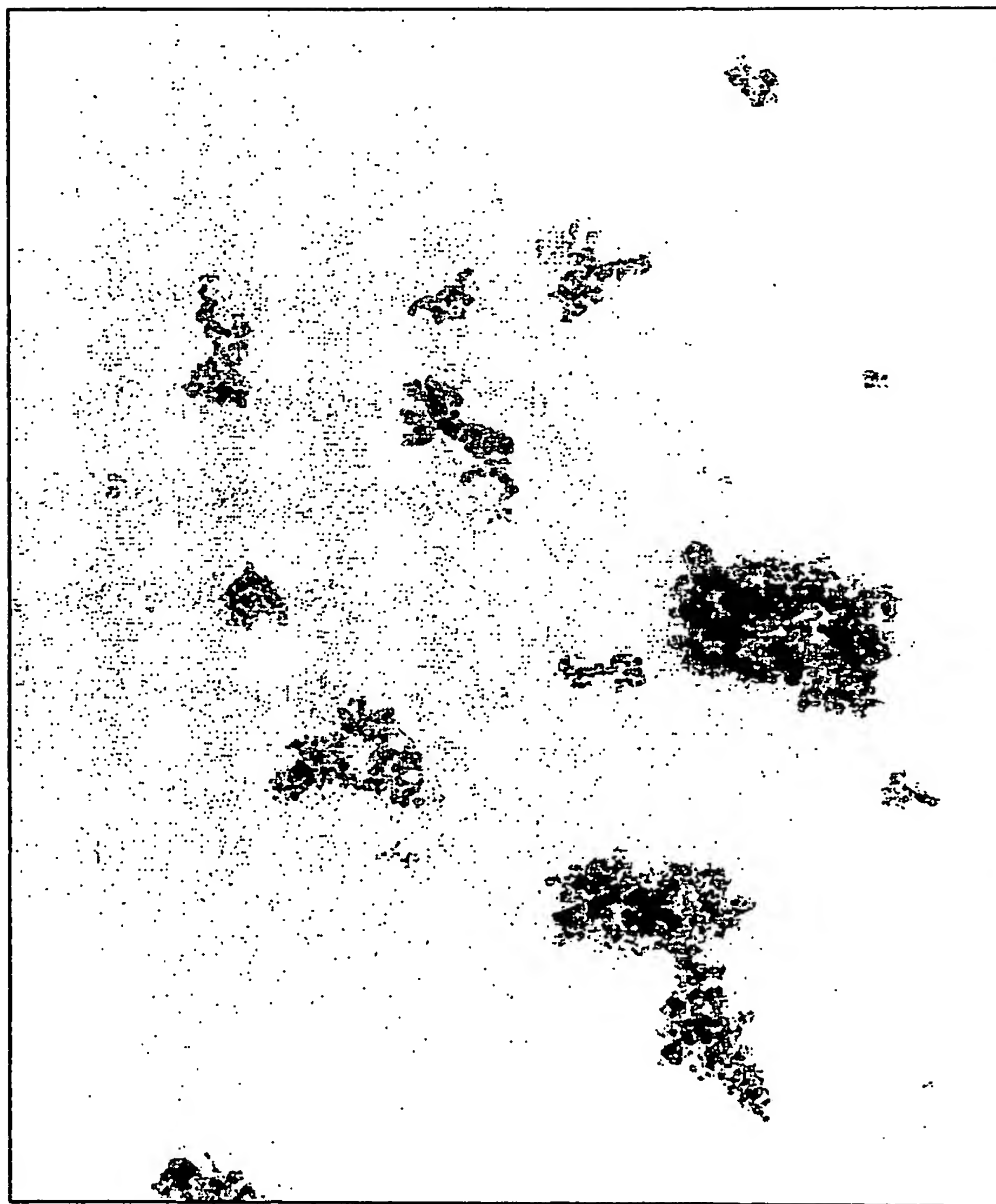
**Fig. 1A****Fig. 1B**

***Fig. 2A***



1  $\mu\text{m}$

***Fig. 2B***



1 μm





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 9108

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	EP 0 988 853 A (SHOWA DENKO KK) 29. März 2000 (2000-03-29) * Absatz '0028! - Absatz '0059! *	1-12	C09C3/06 C09C1/36 A61K7/42 C09K3/14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26. Februar 1999 (1999-02-26) & JP 10 297914 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 10. November 1998 (1998-11-10) * Zusammenfassung *	1-12	
A	EP 0 908 494 A (DU PONT) 14. April 1999 (1999-04-14) * Ansprüche 1-7; Beispiel 11 *	1-12	
A	EP 1 076 957 A (DEGUSSA) 28. Februar 2001 (2001-02-28) * Anspruch 4 *	13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09C A61K C01B C09K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		23. Januar 2002	
Forscher		Siebel, E	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund C: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP FORM 1502 (02/02/2002)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 9108

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0988853	A	29-03-2000	AU	735388 B2	05-07-2001
			AU	6312398 A	13-11-1998
			EP	0988853 A1	29-03-2000
			WO	9847476 A1	29-10-1998
			US	6235270 B1	22-05-2001
JP 10297914	A	10-11-1998	KEINE		
EP 0908494	A	14-04-1999	CN	1215698 A	05-05-1999
			EP	0908494 A2	14-04-1999
			JP	11240719 A	07-09-1999
			US	6086668 A	11-07-2000
EP 1078957	A	28-02-2001	DE	19929845 A1	11-01-2001
			EP	1078957 A1	28-02-2001
			JP	2001058824 A	06-03-2001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang, siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82